

20.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 5 4 6 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 5 4 6 2]

REC'D 13 JAN 2005

WIPO PCT

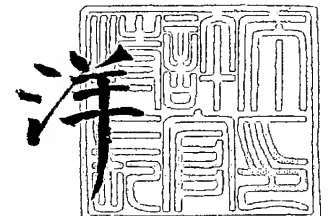
出 願 人 呉羽化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 5 6 2 2

【書類名】 特許願
【整理番号】 P6074
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 75/02
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究
 所内
 【氏名】 佐藤 浩幸
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究
 所内
 【氏名】 鈴木 孝一
【発明者】
 【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社錦総合研究
 所内
 【氏名】 河間 博仁
【特許出願人】
 【識別番号】 000001100
 【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社
 【代表者】 田中 宏
【代理人】
 【識別番号】 100093528
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西川 繁明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 062189
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9005882

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、重合により得られたポリマーを、水を 1 ～ 3 0 重量%の割合で含有する親水性有機溶媒で洗浄することにより、アセトニトリル 4 0 重量%と水 6 0 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で 5 0 p p m 以下の精製ポリマーを回収するポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項 2】

水を含有する親水性有機溶媒での洗浄を 2 回以上繰り返す請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

洗浄に使用する親水性有機溶媒が、水を 1 ～ 2 0 重量%の割合で含有するアセトンである請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】

有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法が、

(1) 有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物、及びアルカリ金属水硫化物 1 モル当たり 0. 9 5 ～ 1. 0 5 モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して反応させ、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程、

(2) 脱水工程後、系内に残存する混合物に、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源（以下、「仕込み硫黄源」という）1 モル当たり、1. 0 0 ～ 1. 0 9 モルのアルカリ金属水酸化物と 0. 5 ～ 2. 0 モルの水が存在するように、必要に応じて、アルカリ金属水酸化物と水を添加する仕込み工程、

(3) 混合物にジハロ芳香族化合物を添加し、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを 1 7 0 ～ 2 7 0 ℃の温度で重合反応させて、ジハロ芳香族化合物の転化率が 5 0 ～ 9 8 %のプレポリマーを生成させる前段重合工程、及び

(4) 前段重合工程後、仕込み硫黄源 1 モル当たり 2. 0 ～ 1 0 モルの水が存在する状態となるように反応系内の水量を調整すると共に、2 4 5 ～ 2 9 0 ℃に加熱して、重合反応を継続する後段重合工程

の各工程を含む請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させたポリアリーレンスルフィドであって、アセトニトリル 4 0 重量%と水 6 0 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で 5 0 p p m 以下であることを特徴とするポリアリーレンスルフィド。

【請求項 6】

ポリアリーレンスルフィドの熔融粘度（温度 3 1 0 ℃、剪断速度 1 2 1 6 s e c⁻¹で測定）が 1 ～ 3 0 0 0 P a · s で、クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される低分子量成分の含有量が 3. 0 重量%以下である請求項 4 記載のポリアリーレンスルフィド。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリアリーレンスルフィド及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合反応させるポリアリーレンスルフィドとその製造方法に関し、さらに詳しくは、アセトニトリル／水の混合溶媒によって抽出される抽出物（不純物）中に含まれる窒素含有量がポリマー規準で50ppm以下に精製され、溶融成形時に金型やダイスへの付着物が顕著に低減されたポリアリーレンスルフィドとその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS」と略記）に代表されるポリアリーレンスルフィド（以下、「PAS」と略記）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的強度、電気特性、寸法安定性などに優れたエンジニアリングプラスチックである。PASは、押出成形、射出成形、圧縮成形などの一般的溶融加工法により、各種成形品、フィルム、シート、繊維等に成形可能であるため、電気・電子機器、自動車機器等の広範な分野において汎用されている。

【0003】

PASの代表的な製造方法としては、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略記）などの有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを反応させる方法が知られている。硫黄源としては、主としてアルカリ金属硫化物が用いられている。硫黄源として、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物と in situ で反応させてアルカリ金属硫化物としたものを使用する方法も知られている。

【0004】

硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応は、脱塩重縮合反応であり、反応後に多量のNaClなどの塩（即ち、アルカリ金属ハロゲン化物）が生成する。そのため、従来より、重合により得られたPASを、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合物、界面活性剤を含有する水などを用いて洗浄し、NaClなどの塩を除去する方法が提案されている（例えば、特許文献1-5参照）。

【0005】

他方、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法が提案されている（例えば、特許文献6-11参照）。しかし、この製造方法は、重合反応を安定して実施するための条件設定が難しいことに加えて、多量のアルカリ金属水酸化物を使用するため、副反応を抑制することが困難である。

【0006】

有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合させると、NMPなどの有機アミド溶媒とアルカリ金属水酸化物とが加熱により反応して、窒素原子を含有する化合物が不純物として生成する。例えば、NMPと水酸化ナトリウム（NaOH）とが反応すると、NMPが開環してメチルアミノブタン酸ナトリウム〔(CH₃)NH-CH₂-CH₂-CH₂-COONa〕が生成する。この化合物は、モノマーのp-ジクロロベンゼンと反応して、クロロフェニルメチルアミノブタン酸ナトリウムを生成する。

【0007】

このような窒素原子を含有する化合物は、重合後の洗浄工程で精製しても十分に除去することが困難である。例えば、重合工程で得られたPASを有機溶媒や水を用いて洗浄することにより、NaClなどの副生物を除去し、さらには、クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される低分子量成分の含有量を5重量%以下、好ましくは4重量%以下、より好ましくは3重量%以下になるまで除去しても、窒素原子を有する化合物が不純物として残留する。その結果、得られたPASを射出成形や押出成形すると、金型やダ

イスに不純物が付着するという問題があった。このような窒素原子を含有する化合物に起因する金型やダイスなどの汚れは、成形品の品質に悪影響を及ぼすため、頻繁に清掃をする必要が生じる。

【0008】

- 【特許文献1】 特公平6-86528号公報
- 【特許文献2】 特公平6-57747号公報
- 【特許文献3】 特開平4-139215号公報
- 【特許文献4】 特公平4-55445号公報
- 【特許文献5】 特開平10-265575号公報
- 【特許文献6】 特開平2-302436号公報
- 【特許文献7】 特開平5-271414号公報
- 【特許文献8】 特公平6-51792号公報
- 【特許文献9】 特開2001-181394号公報
- 【特許文献10】 特開平2-160834号公報
- 【特許文献11】 特公平6-51793号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合反応させたポリアリーレンスルフィドであって、窒素原子を含有する化合物からなる不純物の含有量が著しく低減されたポリアリーレンスルフィドとその製造方法を提供することにある。

【0010】

本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合させるPASの製造方法において、重合により得られたポリマーを、水を1～30重量%の割合で含有する親水性有機溶媒（以下、「含水有機溶媒」と呼ぶことがある）で洗浄することにより、有機アミド溶媒の分解に起因して生成した窒素原子を含有する化合物からなる不純物の含有量を著しく低減することができることを見出した。

【0011】

上記の水の1～30重量%の割合とは、ポリマーと水及び親水性有機溶媒からなる混合物の洗浄中における（水＋親水性有機溶媒）に対する水の割合を意味する。

【0012】

窒素原子を含有する不純物の含有量は、アセトニトリル40重量%と水60重量%とを含む混合溶媒によりポリマーから抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量を定量することにより客観的に評価することができる。驚くべきことに、生成PASを含水有機溶媒を用いて洗浄した場合と、有機溶媒や水をそれぞれ単独で洗浄液として用いて洗浄した場合とでは、低分子量成分の含有量の低減効果にそれほどの差異がないにもかかわらず、含水有機溶媒を用いて洗浄した場合には、窒素原子を含有する不純物を顕著に低減させることができることを見出された。

【0013】

本発明が対象とするPASは、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させたPASであれば特に限定されないが、重合反応を安定して実施し、熱分解反応などの不都合な反応を抑制するには、重合方法として、水分量の調整のための脱水工程において、有機アミド溶媒中でアルカリ金属水硫化物1モル当たり0.95～1.05モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して脱水し、脱水工程後、系内に残存する混合物に、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源1モル当たり、1.00～1.09モルのアルカリ金属水酸化物と0.5～2.0モルの水が存在するように、必要に応じてアルカリ金属水酸化物と水を添加する仕込み工程を配置し、さらに、特定の2段階工程で重合反応を実施する方法を採用することが好ましい。2段階

工程での重合反応を実施する方法としては、例えば、特開平 8 - 1 8 3 8 5 8 号公報に開示されている方法が挙げられる。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 4】

本発明によれば、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、重合により得られたポリマーを、水を 1 ~ 3 0 重量%の割合で含有する親水性有機溶媒で洗浄することにより、アセトニトリル 4 0 重量%と水 6 0 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で 5 0 p p m 以下の精製ポリマーを回収するポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0 0 1 5】

洗浄に使用する親水性有機溶媒としては、水を 1 ~ 2 0 重量%の割合で含有するアセトンが好ましい。また、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法としては、

(1) 有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物、及びアルカリ金属水硫化物 1 モル当たり 0 . 9 5 ~ 1 . 0 5 モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して反応させ、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程

(2) 脱水工程後、系内に残存する混合物に、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源（以下、「仕込み硫黄源」という）1 モル当たり、1 . 0 0 ~ 1 . 0 9 モルのアルカリ金属水酸化物と 0 . 5 ~ 2 . 0 モルの水が存在するように、必要に応じて、アルカリ金属水酸化物と水を添加する仕込み工程、

(3) 混合物にジハロ芳香族化合物を添加し、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを 1 7 0 ~ 2 7 0 ℃の温度で重合反応させて、ジハロ芳香族化合物の転化率が 5 0 ~ 9 8 % のプレポリマーを生成させる前段重合工程、及び

(4) 前段重合工程後、仕込み硫黄源 1 モル当たり 2 . 0 ~ 1 0 モルの水が存在する状態となるように反応系内の水量を調整すると共に、2 4 5 ~ 2 9 0 ℃に加熱して、重合反応を継続する後段重合工程

の各工程を含む製造方法が好ましい。

【0 0 1 6】

また、本発明によれば、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させたポリアリーレンスルフィドであって、アセトニトリル 4 0 重量%と水 6 0 重量%とを含む混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で 5 0 p p m 以下であることを特徴とするポリアリーレンスルフィドが提供される。

【発明の効果】

【0 0 1 7】

本発明によれば、有機アミド溶媒とアルカリ金属水酸化物との反応によって生成する窒素原子を含有する化合物からなる不純物の含有量を著しく低減した P A S を得ることができる。本発明の P A S は、窒素原子を含有する化合物に起因する金型やダイスなどの汚れが極めて少ないため、射出成形や押出成形などにより各種成形品を製造するのに好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 8】

1. 硫黄源：

本発明では、硫黄源として、一般に、アルカリ金属水硫化物を使用する。アルカリ金属水硫化物としては、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウム、及びこれらの 2 種以上の混合物などを挙げることができる。アルカリ金属水硫化物は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。これらの中でも、工業的に安価に入手できる点で、水硫化ナトリウム及び水硫化リチウムが好ましい。ま

た、水溶液などの水性混合物（すなわち、流動性のある水との混合物）として用いることが処理操作や計量などの観点から好ましい。

【0019】

アルカリ金属水硫化物の製造工程では、一般に、少量のアルカリ金属硫化物が副生する。本発明で使用するアルカリ金属水硫化物の中には、少量のアルカリ金属硫化物が含有されていてもよい。この場合、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との総モル量が、脱水工程後の仕込み硫黄源になる。

【0020】

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、水酸化ナトリウム及び水酸化リチウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物は、水溶液などの水性混合物として用いることが好ましい。

【0021】

本発明の製造方法において、脱水工程で脱水されるべき水分とは、水和水、水溶液の水媒体、及びアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物との反応により副生する水などである。

【0022】

2. ジハロ芳香族化合物:

本発明で使用するジハロ芳香族化合物は、芳香環に直接結合した2個のハロゲン原子を有するジハロゲン化芳香族化合物である。ジハロ芳香族化合物の具体例としては、例えば、*o*-ジハロベンゼン、*m*-ジハロベンゼン、*p*-ジハロベンゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド、ジハロジフェニルケトン等が挙げられる。

【0023】

ここで、ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素の各原子を指し、同一ジハロ芳香族化合物において、2つのハロゲン原子は、同じでも異なってもよい。これらのジハロ芳香族化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0024】

ジハロ芳香族化合物の仕込み量は、脱水工程後に系内に残存する硫黄源（アルカリ金属硫化物及び／またはアルカリ金属水硫化物）1モルに対し、通常0.90～1.50モル、好ましくは0.95～1.20モル、より好ましくは1.00～1.09モルである。

【0025】

3. 分子量調節剤、分岐・架橋剤:

生成PASに特定構造の末端を形成したり、あるいは重合反応や分子量を調節する等のために、モノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することができる。分岐または架橋重合体を生成させるために、3個以上のハロゲン原子が結合したポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）、活性水素含有ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化芳香族ニトロ化合物等を併用することも可能である。分岐・架橋剤としてのポリハロ化合物として、好ましくはトリハロベンゼンが挙げられる。

【0026】

4. 有機アミド溶媒:

本発明では、脱水反応及び重合反応の溶媒として、非プロトン性極性有機溶媒である有機アミド溶媒を用いる。有機アミド溶媒は、高温でアルカリに対して安定なものが好ましい。有機アミド溶媒の具体例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；N-メチル-ε-カプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム化合物；N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン等のN-アルキルピロリドン化合物またはN-シクロアルキルピロリドン化合物；1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノン等のN, N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物

；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物等が挙げられる。これらの有機アミド溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】

これらの有機アミド溶媒の中でも、N-アルキルピロリドン化合物、N-シクロアルキルピロリドン化合物、N-アルキルカプロラクタム化合物、及びN, N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物が好ましく、特に、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-ε-カプロラクタム、及び1, 3-ジアルキル-2-イミダゾリジノンが好ましく用いられる。本発明の重合反応に用いられる有機アミド溶媒の使用量は、硫黄源1モル当たり、通常0.1～10kgの範囲である。

【0028】

5. 重合助剤：

本発明では、重合反応を促進させ、高重合度のPASを短時間で得るために、必要に応じて各種重合助剤を用いることができる。重合助剤の具体例としては、一般にPASの重合助剤として公知の有機スルホン酸金属塩、ハロゲン化リチウム、有機カルボン酸金属塩、リン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これらの中でも、有機カルボン酸金属塩が安価であるため、特に好ましい。重合助剤の使用量は、用いる化合物の種類により異なるが、仕込み硫黄源1モルに対し、一般に0.01～10モルとなる範囲である。

【0029】

6. 脱水工程：

重合工程の前工程として、脱水工程を配置して反応系内の水分量を調節する。脱水工程は、望ましくは不活性ガス雰囲気下、有機アミド溶媒とアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物とを含む混合物を加熱し、蒸留により水を系外へ排出する方法により実施する。

【0030】

本発明では、脱水工程において、有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物、及びアルカリ金属水硫化物1モル当たり0.95～1.05モルのアルカリ金属水酸化物を含有する混合物を加熱して、アルカリ金属水硫化物の少なくとも一部をアルカリ金属水酸化物と反応させてアルカリ金属硫化物に変換すると共に、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出することが好ましい。

【0031】

この工程での仕込みアルカリ金属水硫化物1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比が小さすぎると、脱水工程で揮散する硫黄成分（硫化水素）の量が多くなり、仕込み硫黄源量の低下による生産性の低下を招いたり、脱水後に残存する仕込み硫黄源に多硫化成分が増加することによる異常反応、生成PASの品質低下が起り易くなる。仕込みアルカリ金属水硫化物1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比が大きすぎると、有機アミド溶媒の変質が増大したり、重合反応を安定して実施することが困難になったり、生成PASの品質が低下することがある。この工程での仕込みアルカリ金属水硫化物1モル当たりのアルカリ金属水酸化物の好ましいモル比は、0.96～1.04である。

【0032】

アルカリ金属水硫化物には、多くの場合、少量のアルカリ金属硫化物が含まれており、硫黄源の量は、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との合計量になる。アルカリ金属水硫化物は、アルカリ金属硫化物を含有していても、PASの原料としては問題はない。また、少量のアルカリ金属硫化物が混入していても、アルカリ金属水硫化物の含有量（分析値）を基準に、アルカリ金属水酸化物とのモル比を算出し、そのモル比を調整することができる。

【0033】

脱水工程では、水和水（結晶水）や水媒体、副生水などからなる水分を必要量の範囲内になるまで脱水する。脱水工程では、重合反応系の共存水分量が、硫黄源1モルに対して、0.5～2.0モルになるまで脱水することが好ましい。脱水工程で水分量が少な

り過ぎた場合は、重合工程の前に水を添加して所望の水分量に調節してもよい。

【0034】

これらの原料の反応槽への投入は、一般的には、常温から300℃、好ましくは常温から200℃の温度範囲内で行われる。原料の投入順序は、順不同でよく、さらには、脱水操作途中で各原料を追加投入してもかまわない。脱水工程に使用される溶媒としては、有機アミド溶媒を用いる。この溶媒は、重合工程に使用される有機アミド溶媒と同一であることが好ましく、N-メチル-2-ピロリドンが特に好ましい。有機アミド溶媒の使用量は、反応槽に投入する硫黄源1モル当たり、通常0.1~10kg程度である。

【0035】

脱水操作は、反応槽内へ原料を投入後の混合物を、通常、300℃以下、好ましくは100~250℃の温度範囲で、通常、15分間から24時間、好ましくは30分間~10時間、加熱して行われる。加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的な昇温方法、あるいは両者を組み合わせた方法がある。脱水工程は、バッチ式、連続式、または両方式の組み合わせ方式などにより行われる。

【0036】

脱水工程を行う装置は、後続する重合工程に用いられる反応槽（反応缶）と同じであっても、あるいは異なるものであってもよい。また、装置の材質は、チタンのような耐食性材料が好ましい。脱水工程では、通常、有機アミド溶媒の一部が水と同伴して反応槽外に排出される。その際、硫化水素は、ガスとして系外に排出される。

【0037】

脱水工程においては、加熱処理によってアルカリ金属水酸化物と有機アミド溶媒とが反応して、アルカリ金属アルキルアミノアルキルカルボキシレートを生じ、アルカリ金属水硫化物は、アルカリ金属アルキルアミノアルキルカルボキシレートとのコンプレックス（錯体）を形成して、系内に存在すると推定される。一方、アルカリ金属水硫化物の一部は、水と反応して硫化水素とアルカリ金属水酸化物とを生じ、生成した硫化水素は、系外に排出される。硫化水素の系外への排出は、系内の硫黄源の減量に直結する。したがって、脱水工程での硫化水素の揮散量を測定して、系内に残存する硫黄源の量を正確に算出することが、アルカリ金属水酸化物やジハロ芳香族化合物とのモル比を調整する上で重要となる。

【0038】

7. 仕込み工程：

本発明では、脱水工程後、系内に残存する混合物に、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物を含む硫黄源（仕込み硫黄源）1モル当たり、1.00~1.09モルのアルカリ金属水酸化物と0.5~2.0モルの水が存在するように、必要に応じて、アルカリ金属水酸化物と水を添加することが好ましい。ここで、仕込み硫黄源の量は、 $[\text{仕込み硫黄源}] = [\text{総仕込み硫黄モル}] - [\text{脱水後の揮散硫黄モル}]$ の式により算出される。仕込み硫黄源の量は、「有効S」量と呼ぶことがある。

【0039】

また、脱水工程で硫化水素が揮散すると、平衡反応により、アルカリ金属水酸化物が生成し、系内に残存することになる。したがって、これらの量を正確に把握して、仕込み工程でのアルカリ金属水酸化物の硫黄源に対するモル比を決定する必要がある。

【0040】

硫黄源1モル当たり、アルカリ金属水酸化物のモル比が大きすぎると、有機アミド溶媒の変質を増大させたり、重合時の異常反応や分解反応を引き起こすことがある。また、生成PASの収率の低下や品質の低下を引き起こすことが多くなる。硫黄源1モル当たりのアルカリ金属水酸化物のモル比は、好ましくは1.01~1.08モル、より好ましくは1.015~1.075モルである。アルカリ金属水酸化物が少過剰の状態では重合反応を行うことが、重合反応を安定的に実施し、高品質のPASを得る上で好ましい。

【0041】

8. 重合工程：

重合工程は、脱水工程終了後の混合物にジハロ芳香族化合物を仕込み、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物を加熱することにより行われる。脱水工程で用いた反応槽とは異なる重合槽を使用する場合には、重合槽に脱水工程後の混合物とジハロ芳香族化合物を投入する。脱水工程後、重合工程前には、必要に応じて、有機アミド溶媒量や共存水分量などの調整を行ってもよい。また、重合工程前または重合工程中に、重合助剤その他の添加物を混合してもよい。

【0042】

脱水工程終了後に得られた混合物とジハロ芳香族化合物との混合は、通常、100～350℃、好ましくは120～330℃の温度範囲内で行われる。重合槽に各成分を投入する場合、投入順序は、特に制限なく、両成分を部分的に少量ずつ、あるいは一時に投入することにより行われる。

【0043】

重合反応は、一般的に170～290℃の範囲で2段階工程で行うことが好ましい。加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的な昇温方法、あるいは両方法の組み合わせが用いられる。重合反応時間は、一般に10分間～72時間の範囲であり、望ましくは30分間～48時間である。重合工程に使用される有機アミド溶媒は、重合工程中に存在する仕込み硫黄源1モル当たり、通常0.1～10kg、好ましくは0.15～1kgである。この範囲であれば、重合反応途中でその量を変化させてもかまわない。

【0044】

重合反応開始時の共存水分量は、仕込み硫黄源1モルに対して、0.5～2.0モルの範囲内とすることが好ましい。重合反応の途中で共存水分量を増加させることが好ましい。

【0045】

本発明の好ましい製造方法では、重合工程において、

(1) 有機アミド溶媒と硫黄源とジハロ芳香族化合物と所定モル比のアルカリ金属水酸化物とを含有する反応混合物を、仕込み硫黄源1モルに対して0.5～2.0モルの水の存在下に、170～270℃に加熱して重合反応を行い、ジハロ芳香族化合物の転化率50～98%でプレポリマーを生成させる前段重合工程、及び

(2) 仕込み硫黄源1モル当たり2.0～10モルの水が存在する状態となるように反応系内の水量を調整すると共に、245～290℃に加熱して、重合反応を継続する後段重合工程

を含む少なくとも2段階の重合工程により重合反応を行う。前段重合工程において、温度310℃、剪断速度1216 sec⁻¹で測定した熔融粘度が0.5～30 Pa・sのプレポリマーを生成させることが望ましい。

【0046】

生成ポリマー中の副生食塩や不純物の含有量を低下させたり、ポリマーを粒状で回収する目的で、重合反応後期あるいは終了時に水を添加し、水分を増加させてもかまわない。重合反応方式は、バッチ式、連続式、あるいは両方式の組み合わせでもよい。バッチ式重合では、重合サイクル時間を短縮する目的のために、2つ以上の反応槽を用いる方式を用いてもかまわない。

【0047】

9. 後処理工程:

本発明の製造方法において、重合反応後の後処理は、含水有機溶媒で洗浄すること以外には、常法によって行うことができる。例えば、重合反応の終了後、冷却した生成物スラリーをそのまま、あるいは水などで希釈してから、濾別し、洗浄・濾過を繰り返して乾燥することにより、PASを回収することができる。本発明の好ましい製造方法によれば、粒状ポリマーを生成させることができるため、スクリーンを用いて篩分する方法により粒状ポリマーを反応液から分離することが、副生物やオリゴマーなどから容易に分離することができるため好ましい。生成物スラリーは、高温状態のままでポリマーを篩分してもよい。

【0048】

本発明の製造方法は、生成ポリマーを、水を1～30重量%の割合で含有する親水性有機溶媒を用いて洗浄する工程を含んでいる。親水性有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒でも、プロトン性有機溶媒でもよい。非プロトン性有機溶媒としては、アセトンなどのケトン系溶媒；アセトニトリルなどのニトリル系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；などが挙げられる。プロトン性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系溶媒が代表的なものである。これらの親水性有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0049】

これらの親水性有機溶媒の中でも、窒素原子を含有する化合物からなる不純物の除去効果に優れている点でアセトンが好ましい。アセトンは、経済性や安全性の観点からも好ましい。ただし、アセトン単独（無水アセトン）では、窒素原子を含有する化合物の除去効果が極めて不十分である。水を含有するアセトン（含水アセトン）を用いる場合、水の含有量は、好ましくは1～20重量%、より好ましくは2重量%以上20重量%未満である。

【0050】

洗浄液として使用する含水有機溶媒の水含有量が少なすぎると、窒素原子含有化合物からなる不純物を十分に除去することが困難になる。含水有機溶媒の水含有量が多すぎると、PAS中に含まれる低分子量成分（クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される成分）の除去効率が低下することがある。

【0051】

本発明では、このような含水有機溶媒を用いて、アセトニトリル／水（40重量%／60重量%）の混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で50ppm以下、好ましくは40ppm以下、より好ましくは30ppm以下、特に好ましくは25ppm以下になるまで十分に洗浄する。この窒素含有量の下限は、1ppmまたは2ppm程度である。

【0052】

このような含水有機溶媒による洗浄に加えて、水を含有しない有機溶媒、あるいは多量の水を含有する有機溶媒、水、高温水などで洗浄してもよい。また、生成PASを、酸処理（酸洗浄）したり、塩化アンモニウムのような塩で処理することもできる。

【0053】

10. PAS:

本発明の製造方法によれば、本件明細書中で規定する測定法（実施例に記載）により定量した不純物由来の窒素含有量がPASの重量規準で50ppm以下のPASを得ることができる。不純物由来の窒素含有量が多すぎると、PASを射出成形する際に、揮発成分量が過剰になり、成形物の外観に不良が発生し易くなったり、金型への不純物の付着量が増加し、成形加工における作業性が著しく低下する。また、不純物由来の窒素含有量が多すぎると、PASを押出成形する際に、ダイスを汚染し易くなる。本発明のPASは、揮発分の発生量が少なく、揮発分の抑制が期待される電子機器などの分野にも好適である。

【0054】

本発明のPASの熔融粘度（温度310℃、剪断速度1216sec⁻¹で測定）は、通常1～3000Pa・s、好ましくは3～2000Pa・s、より好ましくは10～1500Pa・sである。本発明のPASは、クロロホルムを用いたソックスレー抽出により抽出される低分子量成分の含有量が好ましくは5重量%以下、より好ましくは4重量%以下、特に好ましくは3.0重量%以下である。

【0055】

本発明のPASは、射出成形や押出成形などにより各種成形品に成形することができる。PASとしては、PPSが特に好ましい。

【実施例】

【0056】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。物性等の測定方法は、次のとおりである。

【0057】

(1) 収率:

ポリマーの収率は、脱水工程後の反応缶中に存在する有効硫黄成分の全てがポリマーに転換したと仮定したときのポリマー重量(理論量)を基準値とし、この基準値に対する実際に回収したポリマー重量の割合(重量%)を算出した。

【0058】

(2) 溶融粘度:

乾燥ポリマー約20gを用いて、東洋精機製キャピログラフ1-Cにより溶融粘度を測定した。この際、キャピラリーは、1mmφ×10mmLのフラットダイを使用し、設定温度は、310℃とした。ポリマー試料を装置に導入し、5分間保持した後、剪断速度1216 sec⁻¹での溶融粘度を測定した。

【0059】

(3) ポリマー中の不純物由来の窒素含有量:

50mlメスフラスコに試料2.0g、及びアセトニトリルと水との混合溶媒〔アセトニトリル:水=40:60(重量%)〕を40ml加える。超音波洗浄により30分抽出操作を行い、抽出物を含有する混合溶媒を乾燥して、抽出物を回収する。この抽出物について、微量窒素硫黄分析計(アステック株式会社製、機種「ANTEK7000」)を用いて窒素の含有量を測定した。窒素含有量は、対試料(ポリマー)換算値として示した。

【0060】

(4) 低分子量成分の定量(ソックスレー抽出):

ポリマー約10gに、抽出用溶媒としてクロロホルム50mlを用いてソックスレー抽出を行った。抽出時間は、6時間とした。抽出終了後、ロータリーエバポレーターにて溶媒を蒸発させ、60℃で2時間の真空乾燥を行った後、フラスコ内に残った抽出物の重量を測定し、該重量と抽出に使用したポリマーの重量とに基づいて、ポリマー中に含まれていた低分子量成分の含有率を算出した。

【0061】

(5) 発生ガス:

試験管に試料4gとSUS試験片を入れ、ドライブロックバスにて280℃で3時間加熱保持した。次いで、試験管を室温で10時間放置した後、SUS試験片の表面に付着したヤニ量を目視で観察し、以下の規準で判定した。

- A: 少ない、
- B: やや多い、
- C: 多い。

【0062】

[実施例1]

1. 脱水工程:

ヨードメトリー法による分析値62.38重量%の水硫化ナトリウム(NaSH)水溶液1,803g〔硫黄分(S)として20.06モルになる。中和滴定法によるNaSH分析値が59.42重量%(19.11モル)であり、硫化ナトリウム(Na₂S)が0.95モル含まれることになる。〕、74.08重量%の水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液1,045g(NaOH分として19.35モル)をN-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」と略記)6,702gと共にチタン製20リットルオートクレープ(反応缶)に仕込んだ。水硫化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前のNaOH/NaSHは、1.01(モル/モル)となり、NaOH/Sは、0.96(モル/モル)となる。

【0063】

窒素ガスで置換後、2.5時間かけて、攪拌しながら徐々に200℃まで昇温して、水

824.3 gとNMP 829.7 gを留出させた。この際、0.38モルの硫化水素 (H_2S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効S量は、19.68モルとなった。 H_2S 揮散分は、仕込みSに対して1.91モル%に相当した。

【0064】

2. 仕込み工程:

上記脱水工程の後、19.68モルの有効Sを含む反応缶を170℃まで冷却し、p-ジクロロベンゼン (以下「pDCB」と略記) 2,951 g [pDCB/有効S=1.060 (モル/モル)]、NMP 2,000 g、及び水 97 g [缶内の合計水量/有効S=1.50 (モル/モル)] を加え、さらに、反応缶内NaOH/有効S=1.060 (モル/モル) になるように、純度97%のNaOH 7.44 gを加えた。反応缶内には、 H_2S が揮散することにより生成したNaOH (0.76モル) が含まれている。

【0065】

3. 重合工程:

反応缶に備え付けた攪拌機を250 rpmで攪拌しながら、220℃で1時間反応させ、その後30分間で230℃に昇温し、230℃で1.5時間反応させた (前段重合工程)。その後、攪拌機の攪拌数を400 rpmに上げ、攪拌を続けながら、水 461.0 gを圧入し [缶内の合計水量/有効S=2.80 (モル/モル)]、260℃に昇温して5.0時間反応させた (後段重合工程)。

【0066】

4. 後処理工程:

反応終了後、室温付近まで冷却した反応混合物を1596.5 gサンプリングし、100メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、理論ポリマー回収量に対して5倍の洗浄液量となるように、57.2 gのイオン交換水と1086.5 gのアセトンの混合溶液により30分間洗浄した。この場合の混合溶媒洗浄液中の含水率は5重量%である。

【0067】

以上の洗浄を2回実施した後、1143.7 gのイオン交換水による洗浄 (洗浄時間20分) を3回行った。その後、1143.7 gのイオン交換水に3.43 gの酢酸を添加して調製した0.3重量%酢酸水によって30分間洗浄し、さらに1143.7 gのイオン交換水による洗浄 (洗浄時間20分) を4回行って洗浄ポリマーを得た。各洗浄は、洗浄液の液温を室温として行った。洗浄後の濾過は、100メッシュのスクリーンで行った。各々の工程における濾過後のウェットケーキ中の含液率は、40~60重量%であった。この洗浄したポリマーを、105℃で13時間乾燥した。このようにして得られた精製ポリマーの収率は、92%であった。結果を表1に示す。

【0068】

[実施例2]

1. 脱水工程:

ヨードメトリー法による分析値63.44重量%の水酸化ナトリウム (NaSH) 水溶液1,951 g [硫黄分 (S) として22.08モルになる。中和滴定法によるNaSH分析値が61.86重量% (21.53モル) であり、硫化ナトリウム (Na_2S) が0.55モル含まれることになる。]、74.78重量%の水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液1,151 g (NaOH分として21.53モル) をNMP 6,701 gと共にチタン製20リットルオートクレープ (反応缶) に仕込んだ。水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前のNaOH/NaSHは、1.00 (モル/モル) となり、NaOH/Sは、0.97 (モル/モル) となる。

【0069】

窒素ガスで置換後、2.5時間かけて、攪拌しながら徐々に200℃まで昇温して、水 852.8 gとNMP 852.8 gを留出させた。この際、0.40モルの硫化水素 (H_2S) が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効S量は、21.68モルとなった。 H_2S 揮散分は、仕込みSに対して1.79モル%に相当した。

【0070】

2. 仕込み工程:

上記脱水工程の後、21.68モルの有効Sを含む反応缶を170℃まで冷却し、pDCB 3,347g [pDCB/有効S=1.050 (モル/モル)]、NMP 2,284g、及び水114g [缶内の合計水量/有効S=1.50 (モル/モル)]を加え、さらに、反応缶内NaOH/有効S=1.054 (モル/モル)になるように、純度97%のNaOH 16.12gを加えた。反応缶内には、H₂Sが揮散することにより生成したNaOH (0.78モル)が含まれている。

【0071】

3. 重合工程:

反応缶に備え付けた攪拌機を250rpmで攪拌しながら、220℃で1時間反応させ、その後30分間で230℃に昇温し、230℃で1.5時間反応させた(前段重合工程)。その後、攪拌機の攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら、水441.5gを圧入し[缶内の合計水量/有効S=2.63 (モル/モル)]、255℃に昇温して4.0時間反応させた(後段重合工程)。

【0072】

4. 後処理工程:

水/アセトンの混合溶媒洗浄における含水率を3重量%とした他は、実施例1と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。このようにして得られた精製ポリマーの収率は、92%であった。結果を表1に示す。

【0073】

[実施例3]

1. 脱水工程:

ヨードメトリ法による分析値62.12重量%の水酸化ナトリウム(NaSH)水溶液1,801g [硫黄分(S)として19.96モルになる。中和滴定法によるNaSH分析値が59.5重量%(19.12モル)であり、硫化ナトリウム(Na₂S)が0.84モル含まれることになる。]、73.95重量%の水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液1,032g (NaOH分として19.08モル)をNMP 6,009gと共にチタン製20リットルオートクレーブ(反応缶)に仕込んだ。水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムとからなる硫黄源を「S」と表記すると、脱水前のNaOH/NaSHは、1.00 (モル/モル)となり、NaOH/Sは、0.96 (モル/モル)となる。

【0074】

窒素ガスで置換後、2.5時間かけて、攪拌しながら徐々に200℃まで昇温して、水831.2gとNMP 791.7gを留出させた。この際、0.39モルの硫化水素(H₂S)が揮散した。したがって、脱水工程後の缶内の有効S量は、19.57モルとなった。H₂S揮散分は、仕込みSに対して1.97モル%に相当した。

【0075】

2. 仕込み工程:

上記脱水工程の後、19.57モルの有効Sを含む反応缶を170℃まで冷却し、pDCB 2,920g [pDCB/有効S=1.015 (モル/モル)]、NMP 3,589g、及び水167g [缶内の合計水量/有効S=1.70 (モル/モル)]を加え、さらに、反応缶内NaOH/有効S=1.060 (モル/モル)になるように、純度97%のNaOH 17.1gを加えた。反応缶内には、H₂Sが揮散することにより生成したNaOH (0.79モル)が含まれている。

【0076】

3. 重合工程:

反応缶に備え付けた攪拌機を250rpmで攪拌しながら、220℃で4.5時間反応させた(前段重合工程)。その後、攪拌機の攪拌数を400rpmに上げ、攪拌を続けながら、水606.4gを圧入し[缶内の合計水量/有効S=3.42 (モル/モル)]、255℃に昇温して3.0時間反応させた(後段重合工程)。

【 0 0 7 7 】

4. 後処理工程：

実施例 1 と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。このようにして得られた精製ポリマーの収率は、89%であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

[実施例 4]

実施例 1 と全く同じ操作で脱水工程から重合工程を実施した。反応終了後、水／アセトンの混合溶媒洗浄における含水率を 20 重量%とした他は、実施例 1 と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 9 】

[比較例 1]

実施例 1 と全く同じ操作で脱水工程から重合工程を実施した。反応終了後、有機溶媒洗浄を 100%試薬のアセトン（含水率を 1 重量%以下）とした他は、実施例 1 と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 0 】

[比較例 2]

実施例 2 と全く同じ操作で脱水工程から重合工程を実施した。反応終了後、比較例 1 と同様の方法でポリマーの洗浄、乾燥を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 1 】

[比較例 3]

実施例 2 と全く同じ操作で脱水工程から重合工程を実施した。反応終了後、室温付近まで冷却した反応混合物を 1611 g サンプルングし、100 メッシュのスクリーンに通して粒状ポリマーを篩分した。分離したポリマーについて、理論ポリマー回収量に対して 5 倍の洗浄液量となるように、1151.4 g のイオン交換水による洗浄（洗浄時間 20 分）を 5 回行った。その後、1151.4 g のイオン交換水に 3.45 g の酢酸を添加して調製した 0.3 重量%酢酸水によって 30 分間洗浄し、さらに 1151.4 g のイオン交換水による洗浄（洗浄時間 20 分）を 4 回行って洗浄ポリマーを得た。各洗浄は、洗浄液の液温を室温として行った。洗浄後の濾過は、100 メッシュのスクリーンで行った。各々の工程における濾過後のウェットケーキ中の含液率は、40～60 重量%であった。この洗浄したポリマーを、105℃で 13 時間乾燥した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

表 1

	実施例					比較例		
	1	2	3	4		1	2	3
洗浄液 水/(水+アセトン) (wt%)	5	3	5	20		0	0	100
溶融粘度 (Pa・s)	126	29	250	120		133	31	28
ソックスレー抽出量 (低分子量成分量) (wt%)	2.2	2.6	2.0	2.5		2.0	2.7	3.6
不純物由来の窒素含 有量 (ppm)	15	22	13	4		111	125	120
発生ガス (ヤニ付着量)	A	A	A	A		B	B	C

【0083】

(脚注)

(1) 不純物由来の窒素含有量: 対ポリマー換算値。

(2) 発生ガス (ヤニ付着量): A=少ない、B=やや多い、C=多い。

【0084】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の P A S (実施例 1 ~ 4) は、ソックスレー抽出により測定した低分子量成分の含有量が有機溶媒で洗浄した比較例 1 ~ 2 の P A S と同水準か、それよりやや大目であるものの、不純物に由来する窒素含有量が著しく低減されていることが分かる。その結果、本発明の P A S は、窒素を含有する化合物からなる不純物に起因する不純物の揮散や成形機器などへの付着が顕著に抑制されている。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明の P A S は、そのまま、あるいは酸化架橋させた後、単独で、もしくは所望により各種無機充填剤、繊維状充填剤、各種合成樹脂を配合して、種々の射出成形品やシー

ト、フィルム、繊維、パイプ等の押出成形品に成形することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】窒素原子を含有する化合物からなる不純物の含有量が著しく低減されたポリアリーレンスルフィドとその製造方法を提供すること。

【解決手段】

有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下で重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法である。重合により得られたポリマーを、水を1～30重量%の割合で含有する親水性有機溶媒で洗浄することにより、アセトニトリル／水の混合溶媒により抽出される抽出物中に含まれる窒素の含有量がポリマーの重量規準で50ppm以下の精製ポリマーを回収する。本発明のポリアリーレンスルフィドは、窒素含有量が50ppm以下である。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 4 6 2

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 1 0 0]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

新規登録

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号
呉羽化学工業株式会社